

Umsetzungen von Metall- und Metalloidverbindungen mit mehrfunktionellen Molekülen, XXXVIII¹⁾

Reaktion von Ethandiamiden mit Bromdimethylboran

Walter Maringele*, George M. Sheldrick, Anton Meller und Mathias Noltemeyer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 16. August 1983

Es werden Reaktionen symmetrisch substituierter *N,N'*-Dialkyl-(Diaryl)ethandiamide **A** mit Bromdimethylboran untersucht. Die Reaktion im Molverhältnis 1:2 führt zu 2,6-Dioxonia-4,8-diaza-3,7-diboratabicyclo[3.3.0]octanen **1a–j**, *N,N'*-Bis(dimethylboryl)-*N,N'*-diorganylethandiamiden **4a, b** und den Gleichgewichtsmischungen **3a–d**. Als Nebenprodukte treten 2-Oxonia-4-oxa-6-azonia-8-aza-3,7-diboratabicyclo[3.3.0]octane **2a–j** auf. Bei der Umsetzung von *N,N'*-Diorganylethandiamiden mit Bromdimethylboran im Molverhältnis 1:1 erhält man die 1-Oxonia-3-aza-2-boratacyclopentan-4-on-Derivate **5a–e**, *N*-(Dimethylboryl)-*N,N'*-diorganylethandiamide **6a–c**, Gleichgewichtsmischungen **7a–d** und 5-(Alkylamino)-4-(alkylimonio)-2,2-dimethyl-1-oxonia-3-oxa-2-boratacyclopentan-bromide **8a–h**. Für **1a**, **5a, e** und **8b** wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

Reactions of Metal and Metalloid Compounds with Polyfunctional Molecules, XXXVIII¹⁾

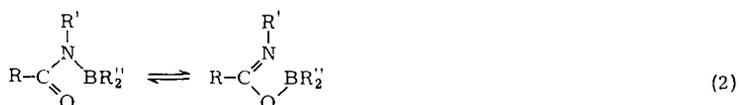
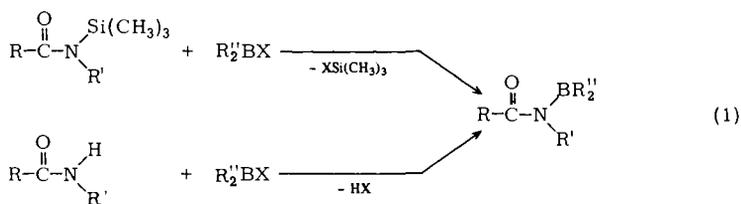
The Reaction of Ethanediamides with Bromodimethylborane

Reactions of symmetrically substituted *N,N'*-dialkyl-(diaryl)ethanediamides **A** with bromodimethylborane are investigated. Reactions in the molar ratio of 1:2 yield the 2,6-dioxonia-4,8-diaza-3,7-diboratabicyclo[3.3.0]octanes **1a–j**, the *N,N'*-bis(dimethylboryl)-*N,N'*-diorganylethanediamides **4a, b**, and the equilibrium mixtures **3a–d**. By-products are 2-oxonia-4-oxa-6-azonia-8-aza-3,7-diboratabicyclo[3.3.0]octanes **2a–j**. By the reaction of *N,N'*-diorganylethanediamides with bromodimethylborane in the molar ratio 1:1 the 1-oxonia-3-aza-2-boratacyclopentan-4-one derivatives **5a–e**, *N*-(dimethylboryl)-*N,N'*-diorganylethanediamides **6a–c**, the equilibrium mixtures **7a–d**, and the 5-(alkylamino)-4-(alkylimonio)-2,2-dimethyl-1-oxonia-3-oxa-2-boratacyclopentane bromides **8a–h** are obtained. X-ray analyses have been carried out for **1a**, **5a, e**, and **8b**.

Über die Darstellung monomerer Amidodiorganylborane durch Spaltung der Si–N-Bindung von trimethylsilylsubstituierten Carbonsäureamiden durch Halogendiorganylborane^{2–4)} und durch Reaktion monosubstituierter Carbonsäureamide mit Halogendiorganylboranen⁵⁾ nach Gl. (1) ist bereits berichtet worden.

Für die Stabilität monomerer Amidoborane sind sowohl sterische wie elektronische Effekte der Substituenten am B- und N-Atom ausschlaggebend. In einigen Fällen

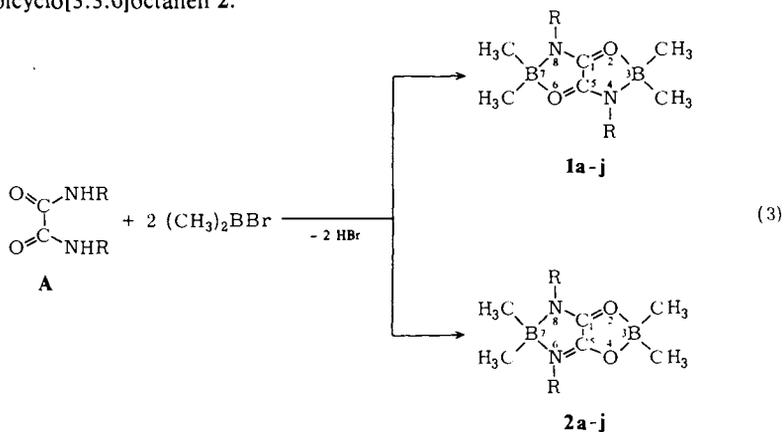
konnte aus den Protonenresonanzspektren auf eine 1,3-Umlagerung der Diorganylborylgruppe vom N- zum O-Atom als borotropes Gleichgewicht (Gl. (2)) geschlossen werden.



N-unsubstituierte Carbonsäureamide reagieren mit Halogenboranen unter Bildung nur schwer charakterisierbarer Koordinationsoligomere⁶⁻⁹.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Reaktion von Ethandiamiden **A** mit Bromdimethylboran berichtet. Bei Ethandiamiden ist bei der Reaktion mit Boranen die Möglichkeit zu intramolekularer Stabilisierung gegeben.

Die Reaktion symmetrisch substituierter *N,N'*-Diorganylethandiamide **A** mit Bromdimethylboran im Molverhältnis 1:2 führt zu 2,6-Dioxonia-4,8-diaza-3,7-diboratabicyclo[3.3.0]octanen **1** und den dazu isomeren 2-Oxononia-4-oxa-6-azonia-8-aza-3,7-diboratabicyclo[3.3.0]octanen **2**.

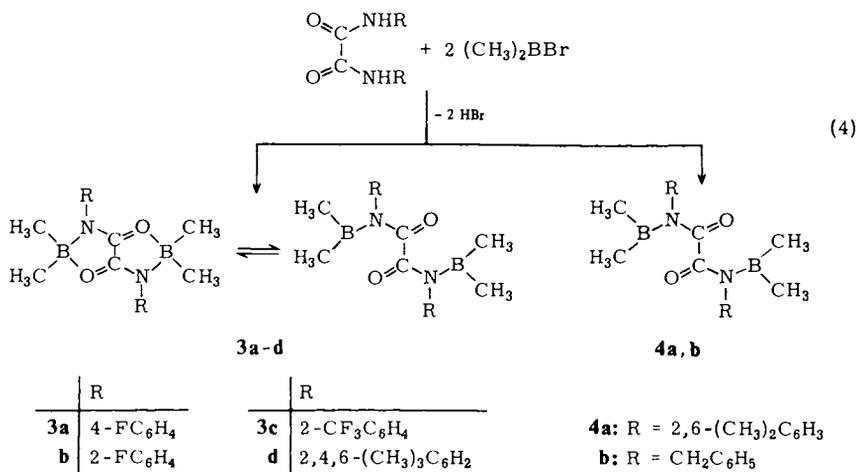


1	R	1	R	2	R	2	R
a	CH ₃	f	<i>i</i> -C ₄ H ₉	a	CH ₃	f	<i>i</i> -C ₄ H ₉
b	C ₂ H ₅	g	<i>s</i> -C ₄ H ₉	b	C ₂ H ₅	g	C ₆ H ₅
c	<i>n</i> -C ₃ H ₇	h	<i>t</i> -C ₄ H ₉	c	<i>n</i> -C ₃ H ₇	h	4-FC ₆ H ₄
d	<i>i</i> -C ₃ H ₇	i	C ₆ H ₅	d	<i>i</i> -C ₃ H ₇	i	2-FC ₆ H ₄
e	<i>n</i> -C ₄ H ₉	j	3-CF ₃ C ₆ H ₄	e	<i>n</i> -C ₄ H ₉	j	H

Die Isomeren **1** und **2** werden nebeneinander gebildet, wobei **1** zu etwa 80–95% und **2** zu 5–20% entsteht. Ihre Trennung gelingt durch mehrmaliges Umkristallisieren aus CCl_4 . Die Verbindungen **2** sind allgemein etwas besser löslich als **1**. **2b, e** und **f** wurden nicht rein erhalten, aber ^{11}B -NMR-spektroskopisch durch jeweils zwei Signale im Bereich von etwa 7–10 und 22–25 ppm nachgewiesen.

Besonders günstig erweist sich in **2j** die Möglichkeit zu intramolekularer Koordination, da Carbonsäureamide, welche NH_2 -Gruppen tragen, ansonsten zur Bildung von Koordinationsoligomeren neigen.

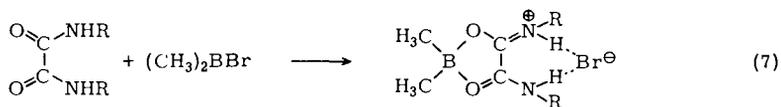
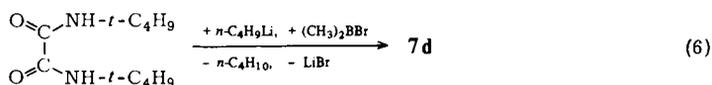
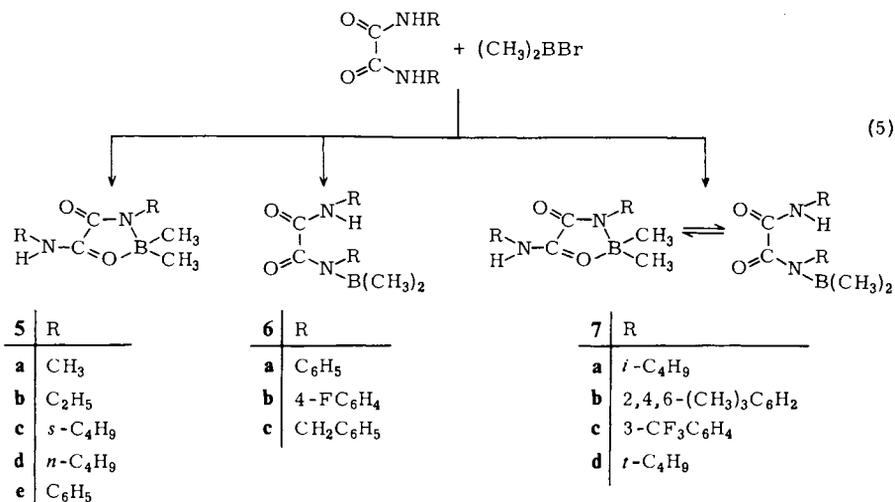
In mehreren Fällen (**3a–d**) werden Gleichgewichte zwischen 2,6-Dioxonia-4,8-diaza-3,7-diboratabicyclo[3.3.0]octanen und den entsprechenden offenkettigen Bis(amido)- N, N' -diboranen beobachtet. N, N' -Bis(2,6-dimethylphenyl)- und N, N' -Dibenzylethandiamid reagieren mit Bromdimethylboran im Molverhältnis 1:2 nur zu offenkettigen Ethandiamido- N, N' -diboranen **4a, b**.



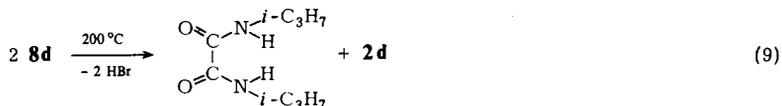
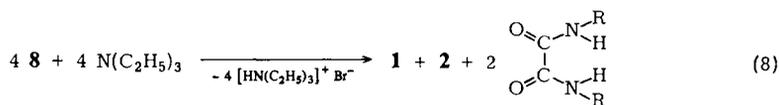
Setzt man N, N' -disubstituierte Ethandiamide mit Halogendiorganylboranen im Molverhältnis 1:1 um, so erhält man 1-Oxonia-3-aza-2-boratacyclopentan-4-on-Derivate (**5a–e**), die entsprechenden offenkettigen Ethandiamidoborane (**6a–c**) oder Gleichgewichte zwischen beiden Formen (**7a–d**). **5e** geht beim Auflösen in CH_2Cl_2 in **6a** über. **7d** wird durch Lithiierung von N, N' -Di-*tert*-butylethandiamid mit *n*-Butyllithium und anschließende Umsetzung mit Bromdimethylboran erhalten (Gl. (6)).

Weiter erhält man bei der Umsetzung von N, N' -disubstituierten Ethandiamiden mit Bromdimethylboran im Molverhältnis 1:1 auch ionische Verbindungen, die 5-(Alkylamino)-4-(alkylimonio)-2,2-dimethyl-1-oxonia-3-oxa-2-boratacyclopentan-bromide **8a–h** (Gl. (7)).

Der Versuch, aus **8b, d** und **h** mittels Triethylamin HBr abzuspalten (Kochen in CCl_4 -Lösung), führt zu einem bislang nicht auftrennbaren Gemisch an Produkten. Die ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren der nach der Abtrennung von Triethylammoniumchlorid erhaltenen sublimierten Produkte lassen auf den in Gl. (8) wiedergegebenen Reaktionsverlauf schließen.


8a-h

8	a	b	c	d	e	f	g	h
R	CH ₃	C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>i</i> -C ₄ H ₉	<i>s</i> -C ₄ H ₉	<i>t</i> -C ₄ H ₉

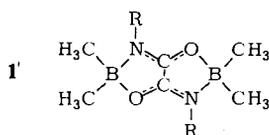


Eine Abspaltung von HBr aus **8** gelingt durch zweistündiges Erhitzen auf etwa 200°C. Aus **8d** erhält man dabei nach Gl. (9) **2d** neben *N,N'*-Diisopropylethandiamid.

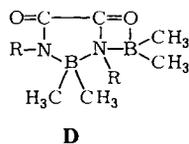
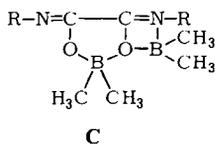
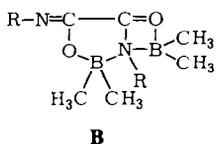
Die Verbindungen vom Typ **8** lassen sich mit Ausnahme von **8h** nicht unzerstört sublimieren oder destillieren. Sie spalten im Ölpumpenvakuum HBr ab und gehen in die entsprechenden Verbindungen des Typs **5** bzw. **7** über.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1** weisen magnetisch äquivalente Protonen an den Substituenten der beiden N-Atome aus. Die NCH_3 -Gruppe von **1a** ergibt ein Singulett. Auch in den übrigen Verbindungen **1** sind die NR-Gruppierungen identisch.

Wie die $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektren zeigen, enthalten die Verbindungen **1** ausschließlich tetrakoordiniertes Bor. Daß diese Koordination intramolekular erfolgt, belegen die Röntgenstruktur von **1a** und die Massenspektren, die als Peak mit dem höchsten m/e -Wert ein Bruchstück zeigen, welches aus dem Molekül durch Abspaltung einer Methylgruppe entsteht. Alle C–O- und C–N-Bindungen haben Doppelbindungscharakter, wie aus den Bindungsabständen hervorgeht. Jedoch ist auch die C–C-Bindung gegenüber der Einfachbindung etwas verkürzt. Die Struktur von **1** läßt sich daher am besten durch die Delokalisierung der Elektronen wiedergeben (**1'**).



Für **2** findet man in den $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektren zwei Signale, welche im Bereich von 6–11 und 22–26 ppm liegen und der BN_2 - bzw. BO_2 -Gruppierung entsprechen. Erwartungsgemäß spalten die BCH_3 -Gruppen im Protonenresonanzspektrum in zwei Signale im Intensitätsverhältnis 1:1 auf. Für die NCH_3 -Gruppe von **2a** findet man nur ein Signal bei 2.99 ppm. Somit bestätigt sich die in Gleichung (3) formulierte Struktur von **2a**. Damit scheidet die denkbaren Strukturmöglichkeiten **B–D** aus, da man in diesen Fällen in **2a** zwei Protonensignale für die NCH_3 -Gruppe finden würde.

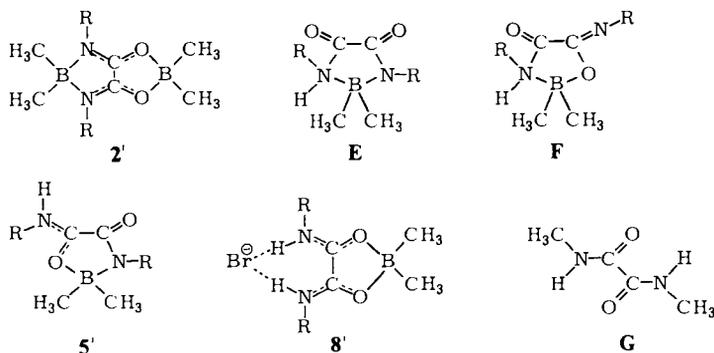


In Analogie zur Formel **1'** können auch hier die Verhältnisse am besten durch die Delokalisierung der Elektronen wiedergegeben werden (**2'**). Zusammen mit sterischen Effekten führt diese Mesomeriestabilisierung im Falle von **2j** erstmals zu einer monomeren Struktur für ein Amidoboran mit $\text{R} = \text{H}$.

Die für eine Röntgenstrukturanalyse von **2** erforderlichen Einkristalle konnten trotz zahlreicher Kristallisationsversuche nicht erhalten werden.

Im monoborylierten System **5**, in dem Bor tetrakoordiniert vorliegt, können die Strukturtypen **E** und **F** durch die Röntgenstrukturanalyse von **5a** ausgeschlossen werden.

Am Beispiel von **5a** und **e** wird gezeigt, daß auch in dieser Verbindungsklasse alle C–O- und C–N-Bindungen zufolge ihres verkürzten Bindungsabstandes Doppelbindungscharakter haben (**5'**).



^1H -NMR-spektroskopisch zeigt **8** ebenfalls die entsprechenden Signale mit den zu erwartenden Kopplungen im Erwartungsbereich. Das Signal der BO_2 -Gruppierung liegt im Einklang mit **2** ebenfalls bei relativ tiefem Feld ($\approx 20 - 23$ ppm). Durch die Röntgenstrukturanalyse von **8b** erweist sich der Doppelbindungscharakter aller C–O- und C–N-Bindungen. Auch die C–C-Bindung erscheint gegenüber der Einfachbindung beträchtlich verkürzt. Somit kann auf delokalisiertes System **8'** geschlossen werden, bei dem die Wasserstoffbrückenbindungen strichliert angedeutet sind.

Die Struktur von **8b** beweist, daß der primäre Angriff des Bromdimethylborans auf N,N' -Dialkyl-(Diaryl)ethandiamid am Sauerstoff erfolgt. Läßt man Bromdimethylboran im Molverhältnis 1:2 mit dem N,N' -disubstituierten Ethandiamid reagieren, so ist die Bildung von **2** leicht verständlich (Gleichung (10)).



N,N' -Dimethyloxamid liegt in einer nahezu planaren *s-trans*-Konformation (**G**) vor¹⁰. Ausgehend von dieser Struktur wäre bei der Umsetzung mit Bromdimethylboran im Molverhältnis 1:2 die Bildung von **1** unter Abspaltung von 2 HBr denkbar, wenn auch der Übergang in eine andere Konformation relativ leicht möglich sein sollte. Da mit einem Molekül Bromdimethylboran zunächst **8** gebildet wird, scheidet dieser einfache Reaktionsweg aus. **8** lagert sich, zumal die B–O-Abstände ziemlich lang sind, beim Versuch der Destillation oder Sublimation unter HBr-Abspaltung in **5** um (Ausnahme: **8h**), welches mit einem zweiten Molekül Bromdimethylboran schließlich **1** ergibt (Gleichung (11)).

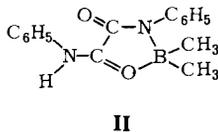
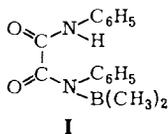


Reaktion nach Gleichung (11) läuft gegenüber (10) bevorzugt ab. Deshalb wird nach Gleichung (3) **1** als Hauptprodukt, **2** als Nebenprodukt erhalten.

Für **3a–d** und **7a–d** treten im ^{11}B -NMR-Spektrum jeweils zwei Signale auf, von welchen eines (10–19 ppm) auf vierfach, das zweite (≈ 55 ppm) auf dreifach koordiniertes Bor hinweist. Somit kann hier auf Gleichgewichtsgemische zwischen offenkettigen und cyclischen Formen geschlossen werden (Gleichungen (4), (5)).

Die cyclische Form von **3a–d** entspricht dem Isomertyp **1**, da für **2** das $\delta^{11}\text{B}$ -Signal bei tieferem Feld ($\approx 22–25$ ppm) zu erwarten wäre.

In **4a, b** und **6a–c** tritt die offenkettige Form ($\delta^{11}\text{B} \approx 55$ ppm), in **5a–d** die cyclische Struktur ($\delta^{11}\text{B} \approx 7–12$ ppm) auf. Während **6a** in Lösung von CH_2Cl_2 offenkettig vorliegt (**I**), zeigt die Röntgenstrukturanalyse die cyclische Form (**II**).



Die Massenspektren von **1–7** zeigen sowohl bei E. I. wie bei F. I. als Peak mit höchstem m/e -Wert jenes Fragment, das aus dem Molekül durch Abspaltung einer Methylgruppe entsteht. Lediglich für **2g** konnte durch Feldionisation der Molekülpeak festgestellt werden. Für **8b, c, g** und **h** erhält man als Fragment mit dem höchsten m/e -Wert eine Abspaltung von HBr aus dem Molekül.

Kristallstrukturanalysen

Eine Zusammenfassung der Datensammlungsverfahren und der Kristalldaten für die vier Strukturen wird in Tab. 3 gegeben. Allen Intensitäten sowie Gitterparameter wurden mit einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer gemessen im Bereich $7^\circ < 2\theta < 45^\circ$ ($\text{Mo-K}\alpha$, $\lambda = 71.069$ pm). Absorptionskorrekturen waren unnötig.

Im Falle von **5a** ergaben die Diffraktometermessungen eine gedoppelte Zelle; erste Versuche, die Struktur zu lösen, schlugen aber fehl. Die unerwarteten Auslöschungen und Reflexprofile deuten auf eine Verzwilligung durch Reflexion in (100) hin. Weil es bei bestimmten Paritätsgruppen keine Überlagerung der Reflexe gab und weil die Zwillingsanteile ungleich waren, ließen sich die unverzwilligten Intensitäten iterativ bestimmen.

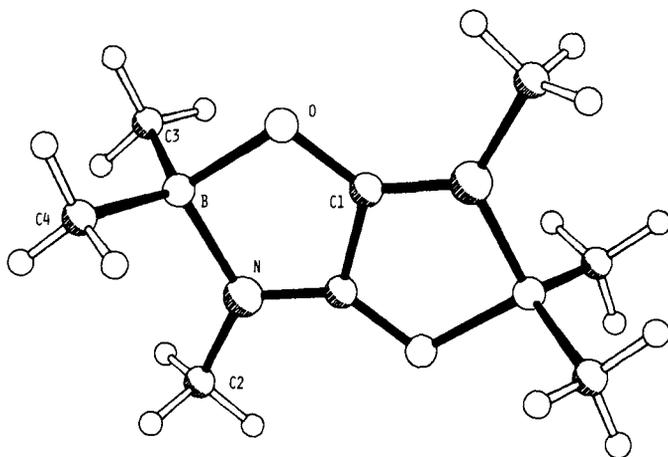


Abb. 1. Struktur von 3,3,4,7,7,8-Hexamethyl-2,6-dioxonia-4,8-diaza-3,7-diboratabicyclo[3.3.0]octan (**1a**)

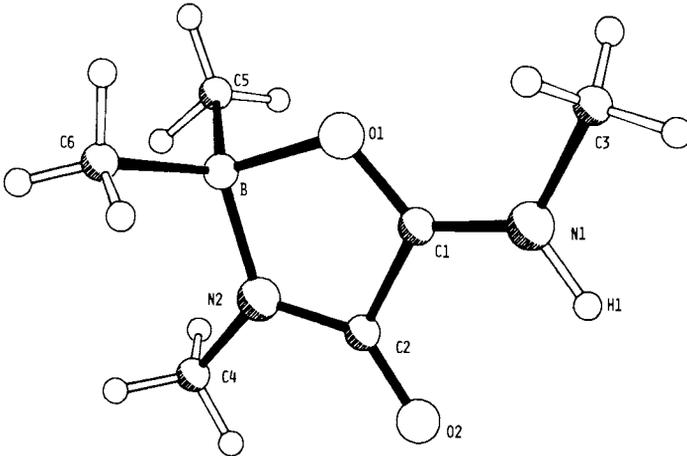


Abb. 2. Struktur von 2,2,3-Trimethyl-5-(methylamino)-1-oxonia-3-aza-2-boracyclopentan-4-on (**5a**)

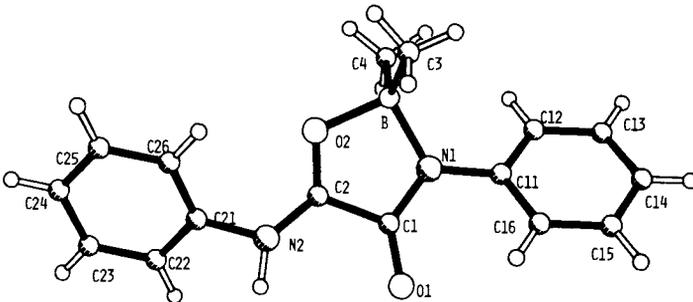


Abb. 3. Struktur von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-5-(phenylamino)-1-oxonia-3-aza-2-boracyclopentan-4-on (**5e**)

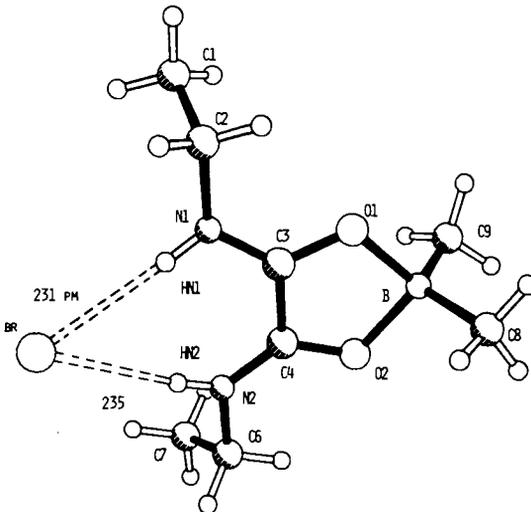


Abb. 4. Struktur von 5-(Ethylamino)-4-(ethylimino)-2,2-dimethyl-1-oxonia-3-oxa-2-boratacyclopentan-bromid (**8b**)

Die Strukturen wurden mit Hilfe direkter Methoden gelöst und nach dem Kleinsten-Quadrat-Verfahren anisotrop verfeinert. Methylgruppen wurden als starre Atomgruppen verfeinert ($C-H = 96 \text{ pm}$, $H-C-H = 109.5^\circ$), die anderen Wasserstoffatome wurden im allgemeinen geometrisch positioniert und mit Hilfe eines Reitermodells verfeinert, in beiden Fällen mit festen isotropen Temperaturkoeffizienten. Das Gewichtsschema betrug: $w^{-1} = \sigma^2(F) + g \cdot F^2$; die g -Werte werden in Tab. 3 angegeben. Abschließende Differenz-Fourier-Synthesen enthielten keine wesentlichen Maxima.

Die Atomkoordinaten sowie die Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen 4–7 zusammengestellt, die Strukturen in den Abb. 1–4 dargestellt*).

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

C,H,N-Bestimmungen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen, und Analytisches Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen. – NMR-Spektren: in Methylenchlorid, Standardsubstanzen TMS (intern) und $F_3B \cdot O(C_2H_5)_2$ (extern); 1H -Spektren: Bruker 60 E-, ^{11}B -Spektren: Bruker 90 NMR- und Bruker WP 80 SY-Spektrometer. Das positive Vorzeichen der δ -Werte gibt durchweg eine Verschiebung zu geringerem Feld, bezogen auf den Standard, an. – Massenspektren: 70 eV; CH 5 Spektrometer (Firma Varian-MAT).

Alle Reaktionen wurden in N_2 -Atmosphäre und getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausbeuteangaben (%) beziehen sich auf das eingesetzte N,N' -Dialkyl(Diaryl)ethandiamid.

Ausgangsverbindungen: $(CH_3)_2BBr$ wurde durch Umsetzung von $Sn(CH_3)_4$ mit $BBr_3^{11,12}$, $Sn(CH_3)_4$ durch Grignard-Synthese aus CH_3MgBr und $SnCl_4$ erhalten^{13,14}.

2,6-Dioxonia-4,8-diaza-3,7-diboratabicyclo[3.3.0]octane 1: 3,3,4,7,7,8-Hexamethyl-(**1a**), 4,8-Diethyl-3,3,7,7-tetramethyl-(**1b**), 3,3,7,7-Tetramethyl-4,8-dipropyl-(**1c**), 3,3,7,7-Tetramethyl-4,8-diisopropyl-(**1d**), 4,8-Dibutyl-3,3,7,7-tetramethyl-(**1e**), 3,3,7,7-Tetramethyl-4,8-bis-(2-methylpropyl)-(**1f**), 3,3,7,7-Tetramethyl-4,8-bis(1-methylpropyl)-(**1g**), 4,8-Di-*tert*-butyl-3,3,7,7-tetramethyl-(**1h**), 3,3,7,7-Tetramethyl-4,8-diphenyl-(**1i**) und 3,3,7,7-Tetramethyl-4,8-bis[3-(trifluormethyl)phenyl]-(**1j**).

2-Oxonia-4-oxa-6-azonia-8-aza-3,7-diboratabicyclo[3.3.0]octane 2: 3,3,6,7,7,8-Hexamethyl-(**2a**), 3,3,7,7-Tetramethyl-6,8-dipropyl-(**2c**), 3,3,7,7-Tetramethyl-6,8-diisopropyl-(**2d**), 3,3,7,7-Tetramethyl-6,8-diphenyl-(**2g**), 6,8-Bis(4-fluorphenyl)-3,3,7,7-tetramethyl-(**2h**), 6,8-Bis(2-fluorphenyl)-3,3,7,7-tetramethyl-(**2i**) und 3,3,7,7-Tetramethyl-(**2j**).

2,6-Dioxonia-4,8-diaza-3,7-diboratabicyclo[3.3.0]octane 3: 4,8-Bis(4-fluorphenyl)-3,3,7,7-tetramethyl-(**3a**), 4,8-Bis(2-fluorphenyl)-3,3,7,7-tetramethyl-(**3b**), 3,3,7,7-Tetramethyl-4,8-bis[2-(trifluormethyl)phenyl]-(**3c**) und 3,3,7,7-Tetramethyl-4,8-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-(**3d**).

N,N' -Bis(dimethylboryl)- N,N' -bis(2,6-dimethylphenyl)ethandiamid (**4a**) und N,N' -Dibenzyl- N,N' -bis(dimethylboryl)ethandiamid (**4b**)

Allgemeine Darstellung

a) Zur Lösung von 0.10 mol des Ethandiamids in 250 ml CCl_4 läßt man 0.23 mol (27.8 g) Bromdimethylboran (verdünnt mit 100 ml CCl_4) tropfen und kocht 24 h unter Rückfluß. Um ein Entwei-

*) Weitere Einzelheiten zu Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50612, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

chen des leicht flüchtigen Bromdimethylborans zu vermeiden, wird die Kühltemperatur auf -20°C gehalten. Nach beendeter Kochzeit werden Lösungsmittel, überschüssiges Bromdimethylboran und noch gelöster Bromwasserstoff im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlpumpenvakuum entfernt. Die Rohprodukte werden sublimiert und anschließend in den angegebenen Fällen durch Umkristal-

Tab. 1. Siede- und Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysen der dargestellten Verbindungen

Verbindung	Sdp. ($^{\circ}\text{C}$) (a) Subl.- Temp. (b) bei $2 \cdot 10^{-3}$ mbar (c) teilw. Zers.	Schmp. ($^{\circ}\text{C}$)	Ausb. g (%)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
					C	H	N
1a	60 (b)	121 – 122	10.2 (52)	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (195.9)	Ber. 49.05 Gef. 49.85	9.26 9.40	14.30 14.31
1b	60 – 66 (a)	67 – 68	15.4 (69)	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (223.9)	Ber. 53.64 Gef. 54.19	9.90 9.46	12.51 12.10
1c	60 (b)	65 – 69	17.6 (70)	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (252.0)	Ber. 57.20 Gef. 56.41	10.40 10.41	11.11 10.91
1d	60 (b)	78 – 79	18.5 (74)	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (252.0)	Ber. 57.20 Gef. 65.59	10.40 10.41	11.11 10.86
1e	64 – 69 (a)	Flüssigkeit	21.9 (78)	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (279.8)	Ber. 60.10 Gef. 60.26	10.80 10.96	10.01 9.58
1f	60 (b)	80 – 81	19.8 (70)	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (279.8)	Ber. 60.10 Gef. 60.50	10.80 11.15	10.01 10.57
1g	82 – 95 (a)	61 – 63	21.4 (76)	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (279.8)	Ber. 60.10 Gef. 59.59	10.80 10.44	10.01 9.87
1h	100 (b)	124 – 126	25.0 (89)	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (279.8)	Ber. 60.10 Gef. 59.84	10.80 10.83	10.01 9.84
1i	130 (b)	156 – 157	15.8 (49)	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (320.0)	Ber. 67.56 Gef. 67.65	6.93 6.97	8.75 8.78
1j	120 (b)	82	29.0 (64)	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$ (456.0)	Ber. 52.68 Gef. 52.95	4.42 4.47	6.14 6.17
2a	60 (b)	67 – 68	1.5 (7)	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (195.9)	Ber. 49.05 Gef. 49.25	9.26 9.32	14.30 14.35
2c	65 (b)	56 – 59	2.5 (10)	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (252.0)	Ber. 57.20 Gef. 57.35	10.40 10.56	11.11 11.26
2d	60 (b)	84 – 85	2.6 (10)	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (252.0)	Ber. 57.20 Gef. 57.42	10.40 10.28	11.11 11.04
2g	100 (b)	165 – 168	2.8 (9)	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (320.0)	Ber. 67.56 Gef. 66.86	6.93 6.72	8.75 8.92
2h	100 (b)	207 – 209	2.9 (8)	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (356.0)	Ber. 60.73 Gef. 60.96	5.66 5.59	7.87 7.96
2i	140 (b)	157 – 159	3.4 (10)	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (356.0)	Ber. 60.73 Gef. 60.65	5.66 5.72	7.87 7.84
2j	80 (b)	133 – 136	7.8 (47)	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (167.8)	Ber. 42.94 Gef. 42.99	8.41 8.43	16.69 16.75
3a	100 (b)	184 – 185	25.8 (72)	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (356.0)	Ber. 60.73 Gef. 61.05	5.66 5.68	7.87 8.01
3b	100 (b)	185 – 189 (Zers.)	27.9 (78)	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (356.0)	Ber. 60.73 Gef. 60.70	5.66 5.23	7.87 8.01
3c	140 (b)	162 – 165	32.2 (71)	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$ (456.0)	Ber. 52.68 Gef. 53.02	4.42 4.47	6.14 6.03

Tab. 1 (Fortsetzung)

Ver- bin- dung	Sdp. (°C) (a) Subl.- Temp. (b) bei $2 \cdot 10^{-3}$ mbar (c) teilw. Zers.	Schmp. (°C)	Ausb. g (%)	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
					C	H	N	
3d	183 – 189 (a)	190 – 192	25.6 (64)	C ₂₄ H ₃₄ B ₂ N ₂ O ₂ (404.2)	Ber.	71.32	8.48	6.93
					Gef.	71.21	8.03	6.96
4a	160 (b)	155 – 158	24.9 (72)	C ₂₂ H ₃₀ B ₂ N ₂ O ₂ (376.2)	Ber.	70.26	8.04	7.45
					Gef.	70.51	8.17	7.26
4b	160 (b)	190 – 193	17.9 (51)	C ₂₀ H ₂₆ B ₂ N ₂ O ₂ (348.1)	Ber.	69.02	7.53	8.05
					Gef.	69.45	7.66	8.17
5a	130 (b)	126 – 129	12.2 (79)	C ₆ H ₁₃ BN ₂ O ₂ (156.0)	Ber.	46.20	8.40	17.96
					Gef.	46.27	8.42	18.01
5b	145 (a)	60	15.4 (84)	C ₈ H ₁₇ BN ₂ O ₂ (184.1)	Ber.	52.21	9.31	15.22
					Gef.	51.85	9.25	15.35
5c	70 (b)	112 – 114	14.3 (60)	C ₁₂ H ₂₅ BN ₂ O ₂ (240.2)	Ber.	60.02	10.49	11.66
					Gef.	60.23	10.70	11.31
5d	150 (b)	ölige Konsistenz	17.6 (73)	C ₁₂ H ₂₅ BN ₂ O ₂ (240.2)	Ber.	60.02	10.49	11.66
					Gef.	60.02	10.24	11.85
6a	160 (b)	242 – 244 (Zers.)	24.2 (86)	C ₁₆ H ₁₇ BN ₂ O ₂ (280.1)	Ber.	68.60	6.12	9.99
					Gef.	68.97	6.03	9.87
6b	120 (b)	207 – 209	21.7 (69)	C ₁₆ H ₁₅ BF ₂ N ₂ O ₂ (316.1)	Ber.	60.79	4.78	8.86
					Gef.	61.02	4.75	9.02
6c	110 (b)	190 – 195	20.1 (65)	C ₁₈ H ₂₂ BN ₂ O ₂ (309.2)	Ber.	69.92	7.11	9.06
					Gef.	70.42	7.21	9.24
7a	130 (b)	93	15.8 (65)	C ₁₂ H ₂₅ BN ₂ O ₂ (240.2)	Ber.	60.02	10.49	11.66
					Gef.	59.32	10.58	11.33
7b	180 (b)	175 – 178	10.5 (29)	C ₂₂ H ₂₉ BN ₂ O ₂ (364.3)	Ber.	72.53	8.02	7.69
					Gef.	71.92	7.95	7.59
7c	100 (b)	175 – 176	12.4 (30)	C ₁₈ H ₁₅ BF ₂ N ₂ O ₂ (416.3)	Ber.	51.95	3.63	6.73
					Gef.	52.45	3.85	6.90
7d	75 (b)	111 – 113	17.5 ^{a)} (73)	C ₁₂ H ₂₅ BN ₂ O ₂ (240.2)	Ber.	60.02	10.49	11.66
					Gef.	60.21	9.93	11.48
8a	140 (b) (c)	155 – 158	23.5 (99)	C ₆ H ₁₄ BBBrN ₂ O ₂ (236.9)	Ber.	30.42	5.96	11.82
					Gef.	30.35	5.89	11.92
8b	145 (b) (c)	63 – 65	26.4 (100)	C ₈ H ₁₈ BBBrN ₂ O ₂ (265.0)	Ber.	36.26	6.85	10.57
					Gef.	37.02	6.86	10.54
8c	70 (b) (c)	50 – 52	29.2 (99)	C ₁₀ H ₂₂ BBBrN ₂ O ₂ (293.0)	Ber.	40.99	7.57	9.56
					Gef.	41.17	7.68	9.61
8d	80 (b) (c)	90	29.2 (99)	C ₁₀ H ₂₂ BBBrN ₂ O ₂ (293.0)	Ber.	40.99	7.57	9.56
					Gef.	40.75	7.87	9.83
8e	150 (a) (c)	ölige Konsistenz	31.9 (99)	C ₁₂ H ₂₆ BBBrN ₂ O ₂ (321.1)	Ber.	44.89	8.16	8.72
					Gef.	44.69	8.03	8.75
8f	80 (b) (c)	66 – 67	31.7 (98)	C ₁₂ H ₂₆ BBBrN ₂ O ₂ (321.1)	Ber.	44.89	8.16	8.72
					Gef.	44.95	8.30	8.59
8g	140 (a) (c)	61 – 63	32.0 (99)	C ₁₂ H ₂₆ BBBrN ₂ O ₂ (321.1)	Ber.	44.89	8.16	8.72
					Gef.	44.86	8.07	8.81
8h	95 (b)	143 – 146	31.4 (98)	C ₁₂ H ₂₆ BBBrN ₂ O ₂ (321.1)	Ber.	44.89	8.16	8.72
					Gef.	45.02	8.33	8.99

a) Nach Methode a.

lisation aus Tetrachlormethan in die isomeren Verbindungen **1** und **2** getrennt. **1** ist im Rohprodukt zu 80–95%, **2** zu 5–20% enthalten.

b) Die Reaktion wird wie in a) mit gleichem Ansatz durchgeführt. Nach beendeter Kochzeit wird die Lösung im Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck auf etwa 50–100 ml eingengt. Der Niederschlag wird abgefrittet. In ihm ist das Isomere **1**, im Filtrat **2** bereits angereichert. Das Filtrat wird von restlichem Lösungsmittel befreit, und der erhaltene Rückstand ebenso wie der Inhalt der Fritte werden getrennt sublimiert und dann nochmals aus CCl_4 umkristallisiert.

Die Verbindungen **1** sind meist leicht in kristalliner Form erhältlich. Sublimiertes **1a** und destilliertes **1b** (welches nach beendeter Destillation langsam auskristallisiert) bilden Kristalle, indem sie bei Normaldruck im Laufe von Tagen und Wochen auf die gegenüberliegende Gefäßwand sublimieren. Auch durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels aus einer Lösung von **1b** in CH_2Cl_2 erhält man brauchbare Kristalle für die Strukturuntersuchung.

Als Nebenprodukte zu **1–4** (Gleichungen (3), (4)) findet man zu $\approx 1–3\%$ monoborylierte Verbindungen **5–7**, welche nach Gleichung (5) entstehen. Diese sind jedoch durch fraktionierte Sublimation bzw. Destillation leicht abzutrennen (höhere Sublimations- bzw. Destillationstemperatur). Ansonsten verlaufen die Reaktionen nach Gleichung (3) und (4) fast quantitativ. Ausbeuteverluste sind bedingt durch die Reinigungsoperationen (mehrfaches Umkristallisieren).

Tab. 2. ^1H - und ^{11}B -NMR-Daten, massenspektrometrische Fragmente und IR-Daten der dargestellten Verbindungen. Bei den ^1H -NMR-Spektren treten (B)CH₃-Gruppen durchwegs als scharfe Signale auf. Bei den Massenspektren wird der Peak mit dem höchsten m/e -Wert und in [] der Basispeak angegeben

Verbindung	NMR $\delta^1\text{H}$	NMR $\delta^{11}\text{B}$	Massenspektren (a) E. I. (b) F. I.	IR [cm^{-1}] Anreicherung in Nujol $\nu(\text{C}=\text{O})$ (c) $\nu(\text{C}=\text{N})$ (d) $\nu(\text{NH})$ (e)	
1a	BCH ₃ –0.08 NCH ₃ 2.97 (s)	[12H] [6H]	17.2	181 [181] M – CH ₃ (a) 181 (b)	1730 (ss) (c)
1b	BCH ₃ –0.03 CCH ₃ 1.30 (t) $^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$ CCH ₂ 3.88 (q)	[12H] [6H] [4H]	17.1	209 [209] M – CH ₃ (a) 209 (b)	1720 (ss) (c)
1c	BCH ₃ –0.04 CH ₂ CH ₃ 0.94 (t) $^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$ CH ₂ CH ₃ 1.72 (sext) $^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$ NCH ₂ 3.31 (t) $^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$	[12H] [6H] [4H] [4H]	17.7	237 [237] M – CH ₃ (a) 237 (b)	1720 (ss) (c)
1d	BCH ₃ –0.03 CCH ₃ 1.83 (d) $^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$ CH 3.71 (sept)	[12H] [12H] [2H]	15.4	237 [237] M – CH ₃ (a) 237 (b)	1720 (ss) (c)
1e	BCH ₃ –0.05 C ₃ H ₇ 0.73–2.90 (br) NCH ₂ 3.16–3.55 (br)	[12H] [14H] [4H]	17.5	265 [265] M – CH ₃ (a) 265 (b)	1720 (ss) (c)

Tab. 2 (Fortsetzung)

Ver- bin- dung	NMR $\delta^1\text{H}$		NMR $\delta^{11}\text{B}$	Massen- spektren (a) E. I. (b) F. I.	IR [cm^{-1}] Anreibung in Nujol $\nu(\text{C}=\text{O})$ (c) $\nu(\text{C}=\text{N})$ (d) $\nu(\text{NH})$ (e)	
1f	BCH ₃	-0.05	[12H]	17.1	265 [265] M - CH ₃ (a) 265 (b)	1720 (ss) (c)
	C(CH ₃) ₂	0.92 (d)	[12H]			
	CH	1.69-2.63 (m)	[2H]			
	NCH ₂	3.15 (d)	[4H]			
		³ J _{HH} = 7 Hz				
		³ J _{HCH} = 7 Hz				
1g	BCH ₃	-0.04	[12H]	16.8	265 [265] M - CH ₃ (a) 365 (b)	1720 (ss) (c)
	CH ₂ CH ₃	0.90 (t)	[6H]			
	CHCH ₃	1.35 (d)	[6H]			
	CH	1.48-2.05 (br)	[2H]			
		³ J _{HH} = 7 Hz				
		³ J _{HH} = 7 Hz				
		³ J _{HH} = 7 Hz				
		3.44 (m)	[4H]			
1h	BCH ₃	0.07	[12H]	16.9	265 [265] M - CH ₃ (a) 265 (b)	1690 (ss) (c)
	C(CH ₃) ₃	1.60 (s)	[18H]			
1i	BCH ₃	0.28	[12H]	17.2	305 [305] M - CH ₃ (a) 305 (b)	1690 (ss) (c)
	C ₆ H ₅	7.28-7.98 (br)	[10H]			
1j	BCH ₃	0.32	[12H]	10.6	439 [439] M - CH ₃ (a) 439 (b)	1690 (ss) (c)
	C ₆ H ₄	7.60-8.22 (br)	[8H]			
2a	BCH ₃	-0.04	[6H]	BO ₂ 25.7 I	181 [181] (a) 181 (b)	1690 (c, d)
	BCH ₃	-0.15	[6H]	BN ₂ 6.0 II		
	NCH ₃	2.99 (s)	[6H]	Int.-Verh. I:II = 1:1		
2c	BCH ₃	0.02	[6H]	BO ₂ 22.7 I	1690 (ss) (c, d)	
	BCH ₃	-0.09	[6H]	BN ₂ 7.5 II		
	CH ₂ CH ₃	1.04 (t)	[6H]	Int.-Verh. I:II = 1:1		
	CH ₂ CH ₃	1.37-2.12 (m)	[4H]			
		³ J _{HH} = 7 Hz				
		³ J _{HH} = 7 Hz				
		3.43 (t)	[4H]			
		³ J _{HH} = 7 Hz				
2d	BCH ₃	0.02	[6H]	BO ₂ 22.7 I	237 [237] (a) 237 (b)	1700 (ss) (c, d)
	BCH ₃	-0.10	[6H]	BN ₂ 7.0 II		
	C(CH ₃) ₂	1.48 (d)	[12H]	Int.-Verh. I:II = 1:1		
		³ J _{HH} = 7 Hz				
		³ J _{HH} = 7 Hz				
		3.46-4.58 (m)	[2H]			
2g	BCH ₃	0.13	[6H]	BO ₂ 26.0 I	305 [305] M - CH ₃ (a) 320 (b)	1680 (ss) (c, d)
	BCH ₃	0.30	[6H]	BN ₂ 10.6 II		
	C ₆ H ₅	7.25-7.87 (br)	[10H]	I:II = 1:1		
2h	BCH ₃	0.15	[6H]	BO ₂ 25.7 I	1680 (ss), 1705 (ss) (c, d)	
	BCH ₃	0.28	[6H]	BN ₂ 10.7 II		
	C ₆ H ₄	7.05-7.28 (br)	[8H]	I:II = 1:1		
2i	BCH ₃	0.08	[6H]	BO ₂ 25.7 I	1680 (ss), 1730 (ss) (c, d)	
	BCH ₃	0.11	[6H]	BN ₂ 10.6 II		
	C ₆ H ₄	7.05-7.65 (br)	[8H]	I:II = 1:1		
2j	BCH ₃	0.04	[6H]	BO ₂ 25.6 I	1680 (ss), 1730 (ss) (c, d) 3320 (ss) (e)	
	BCH ₃	-0.07	[6H]	BN ₂ 5.9 II		
	NH	3.66	[2H]	I:II = 1:1		

Tab. 2 (Fortsetzung)

Verbin- dung	NMR $\delta^1\text{H}$		NMR $\delta^{11}\text{B}$	Massen- spektren (a) E. I. (b) F. I.	IR [cm^{-1}] Nujol $\nu(\text{C}=\text{O})$ (c) $\nu(\text{C}=\text{N})$ (d) $\nu(\text{NH})$ (e)
3a	BCH ₃ 0.13 BCH ₃ 0.27 C ₆ H ₄ 6.92–8.00 (br)	[6H] [6H] [8H]	54.7 I 16.1 II I: II = 1:1		1680 (ss) (c)
3b	BCH ₃ 0.17 BCH ₃ 0.35 C ₆ H ₄ 6.95–7.42 (br)	[6H] [6H] [8H]	54.1 I 18.5 II I: II = 1:1	341 [341] M – CH ₃ (a)	1680 (ss), 1700 (ss) (c)
3c	BCH ₃ 0.03 I BCH ₃ 0.13 II Int.-Verh. I: II = 5:1 C ₆ H ₄ 7.20–7.97 (br)	} [12H] [8H]	54.1 I 12.2 II Int.-Verh. I: II = 1:5	441 [441] M – CH ₃ (a) 441 (b)	1710 (ss) (c)
3d	BCH ₃ –0.06 I BCH ₃ 0.07 II Int.-Verh. I: II = 5:1 o-CH ₃ 2.25 (s) p-CH ₃ 2.32 (s) C ₆ H ₂ 6.87–7.13 (br)	} [12H] [6H] [4H]	54.1 I 13.9 II Int.-Verh. I: II = 1:5		1690 (ss) (c)
4a	BCH ₃ 0.37 (br) o-CH ₃ 2.28 (s) C ₆ H ₃ 7.08–7.28 (br)	[12H] [12H] [6H]	54.7	361 [361] M – CH ₃ (a) 361 (b)	1680 (ss) (c)
4b	BCH ₃ –0.08 CH ₂ 4.30 C ₆ H ₅ 7.28–7.58 (br)	[12H] [4H] [10H]	55.0	333 [333] M – CH ₃ (a) 333 (b)	1710 (ss) (c)
6a	BCH ₃ 0.37 C ₆ H ₅ 7.27–7.80 (br)	[6H] [10H]	54.8	265 [265] M – CH ₃ (a)	1670 (ss) (c), 3300 (m) (e)
6b	BCH ₃ 0.35 C ₆ H ₄ 7.10–7.65 (br)	[6H] [8H]	54.8		1680 (ss) (c), 3300 (m) (e)
6c	BCH ₃ 0.03 CH ₂ 4.75 (s) C ₆ H ₅ 7.28–7.60 (br)	[6H] [4H] [10H]	54.5		1670 (ss), 1700 (ss) (c), 3280 (m) (e)
7a	BCH ₃ –0.10 I BCH ₃ –0.12 II Int.-Verh. I: II = 1:10 C(CH ₃) ₂ 0.85 (d) I $^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$ C(CH ₃) ₂ 0.93 (d) II $^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$ C(CH ₃) ₂ 1.10 (d) III $^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$ Int.-Verh. (I + III): II = 1:3	} [6H] [12H]	54.1 I 7.6 II Int.-Verh. I: II = 1:10		1680 (ss) (c), 3320 (m) (e)
7b	BCH ₃ 0.07 I BCH ₃ 0.12 II Int.-Verh. I: II = 3:1 o-CH ₃ 2.23 (s) p-CH ₃ 2.33 (s) C ₆ H ₂ 6.88–7.17 (br)	[6H] [12H] [6H] [4H]	54.4 I 13.5 II Int.-Verh. I: II = 1:3		1700 (ss) (c), 3350 (m) (d)
7c	BCH ₃ 0.20 (s) I BCH ₃ 0.32 (s) II Int.-Verh. I: II = 1:3 C ₆ H ₄ 7.45–8.22 (br)	} [6H] [8H]	54.5 I 16.8 II Int.-Verh. I: II = 3:1		1690 (ss) (c), 3350 (m) (e)

Tab. 2 (Fortsetzung)

Verbin- dung	NMR $\delta^1\text{H}$		NMR $\delta^{11}\text{B}$	Massen- spektren (a) E. I. (b) F. I.	IR [cm^{-1}] Nujol $\nu(\text{C}=\text{O})$ (c) $\nu(\text{C}=\text{N})$ (d) $\nu(\text{NH})$ (e)		
7d	BCH_3	0.05 I	[6H]	54.2 I	225 [225]	1680 (ss) (c), 3350 (m) (e)	
	BCH_3	-0.04 II					10.3 II
	Int.-Verh. 1:II = 1:4			Int.-Verh.			
	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1.46 (s)	[9H]	I:II = 1:4	225 (b)		
	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1.50 (s)	[9H]				
8a	BCH_3	0.04	[6H]	22.4		1720 (ss) (c), 3300 (m) (e)	
	NCH_3	3.28 (d)	[6H]				
		$^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$					
8b	BCH_3	0.03	[6H]	21.8	184/5 [169]	1705 (ss) (c), 3300 (m) (e)	
	CCH_3	1.47 (t)	[6H]				
			$^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$				
	CCH_2	3.68 (q)	[2H]		184 (b)		
	CCH_2	3.81 (q)	[2H]				
8c	BCH_3	0.07	[6H]	22.1	212/5 [197]	1700 (ss) (c) 3300 (m) (d)	
	CH_2CH_3	0.97 (t)	[6H]				
			$^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$		212 (b)		
	CH_2CH_3	1.36-2.09 (m)	[4H]				
	NCH_2	3.22-3.62 (br)	[4H]				
8d	BCH_3	0.06	[6H]	21.9		1715 (ss) (c), 3300 (m) (e)	
	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	1.42 (d)	[12H]				
			$^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$				
	CH	3.90-4.54 (br)	[2H]				
8e	BCH_3	0.06	[6H]	21.8		1705 (ss) (c), 3300 (m) (e)	
	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	0.72-2.07 (br)	[14H]				
	NCH_2	3.52 (br)	[4H]				
			$^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$				
8f	BCH_3	0.02	[6H]	22.1		1700 (ss) (c), 3300 (m) (e)	
	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	1.05 (d)	[12H]				
			$^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$				
	CH	1.75-2.63 (m)	[2H]				
	NCH_2	3.44 (d)	[2H]				
			$^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$				
	NCH_2	3.56 (d)	[2H]				
		$^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$					
8g	BCH_3	0.04	[6H]	19.7	240/15 [225]	1700 (ss) (c), 3300 (m) (e)	
	CH_2CH_3	0.97 (t)	[6H]				
			$^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$		240 (b)		
	CHCH_3	1.42 (d)	[6H]				
		$^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$					
	CH	1.19-2.13 (br)	[2H]				
	CH_2CH_3	3.80-4.34 (br)	[4H]				
8h	BCH_3	0.02	[6H]	21.2	240/15 [225]	1690 (ss) (c), 3280 (m) (e)	
	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1.60 (s)	[18H]				
					240 (b)		

1-Oxonia-3-aza-2-boratacyclopentan-4-one 5: 2,2,3-Trimethyl-5-(methylamino)- (**5a**), 3-Ethyl-5-(ethylamino)-2,2-dimethyl- (**5b**), 2,2-Dimethyl-3-(1-methylpropyl)-5-(1-methylpropylamino)- (**5c**), 3-Butyl-5-(butylamino)-2,2-dimethyl- (**5d**) und 2,2-Dimethyl-3-phenyl-5-(phenylamino)- (**5e**).

N-(Dimethylboryl)-*N,N'*-diphenyl- (**6a**) und *N,N'*-Bis(4-fluorphenyl)-*N*-(dimethylboryl)ethandiamid (**6b**)

1-Oxonia-3-aza-2-boratacyclopentan-4-one **7**: 2,2-Dimethyl-3-(2-methylpropyl)-5-(2-methylpropylamino)- (**7a**), 2,2-Dimethyl-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-5-[(2,4,6-trimethylphenyl)amino]- (**7b**) und 2,2-Dimethyl-3-[2-(trifluormethyl)phenyl]-5-[2-(trifluormethyl)phenylamino]- (**7c**).

Allgemeine Darstellung: Zur Lösung von 0.10 mol des Ethandiamids in 250 ml CCl₄ werden 0.10 mol (12.1 g) Bromdimethylboran (verdünnt mit 100 ml CCl₄) getropft. Dann wird 24 h unter

Tab. 3. Datensammlung und Kristalldaten

Verbindung	<u>1 a</u>	<u>5 a</u>	<u>5 e</u>	<u>8 b</u>
Molekülformel	C ₈ H ₁₈ B ₂ N ₂ O ₂	C ₆ H ₁₃ BN ₂ O ₂	C ₁₆ H ₁₇ BN ₂ O ₂	C ₆ H ₁₈ BBN ₂ O ₂
M	195.86	155.99	280.13	240.93
Raumgruppe	<u>C</u> 2/ <u>c</u>	<u>P</u> 2 ₁ / <u>c</u>	<u>C</u> 2/ <u>c</u>	<u>P</u> $\bar{1}$
a [pm]	1002.4(3)	652.0(2)	2544.4(4)	986.0(2)
b [pm]	688.5(2)	1558.3(4)	586.5(1)	1227.0(2)
c [pm]	1817.9(3)	921.3(3)	2039.9(3)	1253.1(2)
α [°]	90.0	90.0	90.0	110.45(2)
β [°]	102.24(2)	99.40(3)	99.98(1)	102.52(2)
γ [°]	90.0	90.0	90.0	90.98(2)
U [nm ³]	1226.11	923.48	2997.59	1379.54
Z	4	4	8	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [Mgm ⁻³]	1.061	1.122	1.241	1.160
μ [mm ⁻¹]	0.067	0.076	0.076	2.925
Anzahl der Reflexe:				
Gesammelt:	1472	2310	2986	4606
Unabhängig:	574	1182	2623	4606
Beobachtet: ($F > p\sigma$)	364	506	2161	2854
p	5.0	5.0	3.0	3.0
R	0.057	0.086	0.053	0.060
R _w	0.053	0.082	0.056	0.058
g	0.00050	0.00100	0.00077	0.00082

Rückfluß gekocht (Kühlertemp. -20°C). Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer werden die anfallenden Rohprodukte destilliert bzw. sublimiert. Als Nebenprodukt (Menge $\approx 1 - 5\%$) tritt in einzelnen Fällen **1** und das eingesetzte Ethandiamid auf (z. B. **1e** bei **5d**). Wegen der niedrigen Siede- bzw. Sublimationstemperatur für **1** ist die Abtrennung leicht möglich.

3-tert-Butyl-5-(tert-butylamino)-2,2-dimethyl-1-oxonia-3-aza-2-boratacyclopentan-4-on (**7d**)

a) 0.10 mol *N,N'*-Di-tert-butylethandiamid in 400 ml Petrolether werden mit 0.10 mol *n*-Butyllithium (gelöst in 65 ml Hexan) lithiiert. Nach 4 h Kochen unter Rückfluß ist die entsprechende Menge Butan abgespalten (≈ 6 g Butan in der nachgeschalteten Kühlfalle). Dann wird die Lösung von 0.10 mol (12.1 g) $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ in 70 ml Hexan zugetropft und weitere 4 h gekocht. An-

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$), isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$), Bindungslängen und -winkel für **1a**

	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}	\bar{u}	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}	\bar{u}
O	2486(4)	410(5)	4488(2)	52(2)*	B	3003(7)	1775(9)	3886(4)
C(1)	2858(5)	3513(8)	4956(4)	38(2)*	C(3)	4536(6)	1107(9)	3844(4)
N	3045(4)	3793(6)	4339(3)	45(2)*	C(4)	1890(6)	1779(9)	3122(4)
C(2)	1560(7)	-698(9)	5908(4)	68(3)*				

* Äquivalente isotrope \bar{u} berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen \bar{u}_{ij} Tensors

Bindungslängen (pm)

O-B	161.0(9)	O-C(1a)	128.6(8)
C(1)-N	127.6(9)	C(1)-Oa	128.6(8)
C(1)-C(1a)	144.8(11)	N-B	161.2(8)
N-C(2a)	146.8(8)	B-C(3)	162.1(10)
B-C(4)	158.7(9)		

Bindungswinkel ($^{\circ}$)

B-O-C(1a)	107.7(4)	N-C(1)-Oa	135.2(5)
N-C(1)-C(1a)	111.0(7)	C(1)-N-B	109.8(5)
C(1)-N-C(2a)	123.8(5)	B-N-C(2a)	126.4(5)
O-B-N	97.6(5)	O-B-C(3)	108.2(5)
N-B-C(3)	110.3(5)	O-B-C(4)	109.1(5)
N-B-C(4)	112.5(5)	O-C(1a)-C(1)	113.6(7)
O-C(1a)-Na	135.2(5)	C(1)-C(1a)-Na	111.0(7)

Tab. 5. Atomkoordinaten ($\times 10^4$), isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$), Bindungslängen und -winkel für **5a**

	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}	\bar{u}	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}	\bar{u}
B	6084(18)	3406(8)	4398(13)	57(5)*	C(3)	9620(15)	5356(7)	2368(12)
O(1)	7562(9)	4098(4)	3791(8)	65(3)*	C(4)	2389(15)	2953(8)	2859(13)
C(1)	6771(16)	4383(7)	2526(11)	54(4)*	C(5)	5325(16)	3800(7)	5893(10)
N(1)	7595(11)	4950(5)	1780(9)	53(3)*	C(6)	7302(16)	2486(8)	4596(12)
C(2)	4670(13)	3983(7)	1991(13)	46(4)*				
O(2)	3598(10)	4192(5)	826(8)	68(3)*				
N(2)	4372(11)	3443(5)	3021(9)	52(3)*				

* Äquivalente isotrope \bar{u} berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen \bar{u}_{ij} Tensors

Bindungslängen (pm)

B-O(1)	160.6(14)	B-N(2)	154.8(13)	C(1)-C(2)	151.2(13)	N(1)-H(1)	106.2(75)
B-C(5)	165.6(16)	B-C(6)	163.4(17)	N(1)-C(3)	148.4(12)	C(2)-O(2)	122.5(12)
O(1)-C(1)	127.5(12)	C(1)-N(1)	129.0(13)	C(2)-N(2)	130.6(15)	N(2)-C(4)	148.8(13)

Bindungswinkel ($^{\circ}$)

O(1)-B-N(2)	94.8(8)	O(1)-B-C(5)	108.6(8)
N(2)-B-C(5)	113.2(8)	O(1)-B-C(6)	108.6(8)
N(2)-B-C(6)	113.4(9)	B-O(1)-C(1)	112.1(7)
O(1)-C(1)-N(1)	125.8(9)	O(1)-C(1)-C(2)	111.4(9)
N(1)-C(1)-C(2)	122.9(9)	C(1)-N(1)-H(1)	119.5(43)
C(1)-N(1)-C(3)	121.4(8)	H(1)-N(1)-C(3)	118.9(43)
C(1)-C(2)-O(2)	122.2(10)	C(1)-C(2)-N(2)	105.2(8)
O(2)-C(2)-N(2)	132.6(9)	B-N(2)-C(2)	116.5(8)
B-N(2)-C(4)	124.2(9)	C(2)-N(2)-C(4)	119.2(8)

schließend wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlpumpenvak. abgezogen; die flüchtigen Anteile des verbleibenden Rückstandes sammelt man in einer Kühlfalle, indem das Rohprodukt im Ölpumpenvak. auf etwa 200 °C erhitzt wird. Der Kühlfalleninhalt wird zunächst von Lösungsmittelresten befreit (Absaugen bei 20 °C in einer Kühlfalle) und anschließend sublimiert.

Die Darstellung von **7d** (siehe auch Gleichung (5)) nach der für **5a** – **7c** verwendeten Methode gelingt nicht. Man erhält in diesem Falle die Verbindung **8h**.

b) 10 mmol **8h** werden bei Normaldruck 2 h auf 200 °C erhitzt. Dabei wird HBr abgespalten. Bei der folgenden Sublimation erhält man **7d**. Ausb. 2.1 g (87.5%).

c) Zur Lösung von 50 mmol **8h** in 150 ml Petrolether werden 50 mmol *n*-C₄H₉Li (gelöst in 40 ml *n*-Hexan) getropft. Nach 4 h Kochen unter Rückfluß wird das Lösungsmittel abgezogen. Aus dem Rückstand werden durch zweimalige Sublimation 9.8 g (67%) **7d** erhalten.

1-Oxonia-3-oxa-2-borata-4-imoniocyclopentan-bromide **8**: 2,2-Dimethyl-5-(methylamino)-4-methylimonio- (**8a**), 5-(Ethylamino)-4-(ethylimonio)-2,2-dimethyl- (**8b**), 2,2-Dimethyl-5-(propylamino)-4-(propylimonio)- (**8c**), 5-(Isopropylamino)-4-(isopropylimonio)-2,2-dimethyl- (**8d**), 5-(Butylamino)-4-(butylimonio)-2,2-dimethyl- (**8e**), 5-(Isobutylamino)-4-(isobutylimonio)-2,2-dimethyl- (**8f**), 2,2-Dimethyl-5-(1-methylpropylamino)-4-(1-methylpropylimonio)- (**8g**) und 5-(*tert*-Butylamino)-4(*tert*-butylimonio)-2,2-dimethyl- (**8h**).

Allgemeine Darstellung: Zur Lösung von 0.10 mol des jeweiligen Ethandiamids in 250 ml CCl₄ wird 0.1 mol (12.1 g) Bromdimethylboran (verdünnt mit 100 ml CCl₄) getropft und 24 h gekocht (Rückflußkühler – 20 °C). Anschließend wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen, der verbliebene kristalline (**8a** – **d, f, h**) bzw. ölige (**8e, g**) Rückstand im Ölpumpenvak. ge-

Tab. 6. Atomkoordinaten (× 10⁴), isotrope thermische Parameter (pm² × 10⁻¹), Bindungslängen und -winkel für **5e**

	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>	<u>U</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>	<u>U</u>	
N(1)	-1491(1)	527(3)	6196(1)	34(1)*	C(14)	-2039(1)	5569(4)	7384(1)	50(1)*
N(2)	-1627(1)	-3388(3)	4895(1)	35(1)*	C(15)	-2214(1)	5553(4)	6705(1)	46(1)*
O(1)	-2283(1)	-358(3)	5473(1)	44(1)*	C(16)	-2043(1)	3898(4)	6306(1)	39(1)*
O(2)	-946(1)	-1841(3)	5645(1)	41(1)*	C(21)	-1331(1)	-4948(3)	4566(1)	34(1)*
B	-880(1)	-187(4)	6273(1)	38(1)*	C(22)	-1595(1)	-6898(4)	4301(1)	41(1)*
C(1)	-1800(1)	-497(3)	5692(1)	33(1)*	C(23)	-1333(1)	-8448(4)	3960(1)	51(1)*
C(2)	-1432(1)	-2023(4)	5384(1)	35(1)*	C(24)	-810(1)	-8082(4)	3892(1)	55(1)*
C(3)	-517(1)	1908(4)	6144(1)	56(1)*	C(25)	-552(1)	-6135(5)	4157(1)	56(1)*
C(4)	-669(1)	-1765(4)	6897(1)	55(1)*	C(26)	-808(1)	-4554(4)	4492(1)	47(1)*
C(11)	-1691(1)	2218(3)	6595(1)	34(1)*					
C(12)	-1516(1)	2231(4)	7278(1)	46(1)*					
C(13)	-1691(1)	3912(4)	7663(1)	54(1)*					

* #äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U₁₁ Tensors

Bindungslängen (pm)

N(1)-B	159.1(3)	N(1)-C(1)	132.4(2)	C(11)-C(16)	139.2(3)	C(12)-C(13)	138.0(3)
N(1)-C(11)	143.1(3)	N(2)-C(2)	130.8(2)	C(13)-C(14)	137.1(3)	C(14)-C(15)	137.9(3)
N(2)-C(21)	142.5(3)	O(1)-C(1)	123.6(2)	C(15)-C(16)	138.5(3)	C(21)-C(22)	138.8(3)
O(2)-B	159.3(3)	O(2)-C(2)	126.3(2)	C(21)-C(26)	138.3(3)	C(22)-C(23)	138.3(3)
B-C(3)	158.8(4)	B-C(4)	159.1(3)	C(23)-C(24)	137.9(4)	C(24)-C(25)	138.1(4)
C(1)-C(2)	150.7(3)	C(11)-C(12)	138.8(3)	C(25)-C(26)	138.1(4)		

Bindungswinkel (°)

B-N(1)-C(1)	113.2(2)	C(14)-C(15)-C(16)	121.0(2)	N(2)-C(2)-O(2)	125.9(2)
C(1)-N(1)-C(11)	122.3(2)	N(2)-C(21)-C(22)	117.0(2)	O(2)-C(2)-O(1)	114.0(2)
B-O(2)-C(2)	110.4(2)	C(22)-O(21)-C(26)	120.3(2)	N(1)-C(11)-C(16)	121.1(2)
N(1)-B-C(3)	111.5(2)	O(22)-C(23)-C(24)	120.4(2)	C(11)-C(12)-C(13)	119.7(2)
N(1)-B-C(4)	115.0(2)	O(24)-C(25)-C(26)	121.1(2)	C(13)-C(14)-C(15)	119.0(2)
N(1)-C(1)-O(1)	132.0(2)	B-N(1)-C(11)	124.3(1)	C(11)-C(16)-C(15)	119.5(2)
O(1)-C(1)-C(2)	122.6(2)	C(2)-N(2)-C(21)	126.2(2)	N(2)-C(21)-C(26)	122.7(2)
N(2)-C(2)-O(1)	120.1(2)	N(1)-B-O(2)	96.7(1)	C(21)-C(22)-C(23)	119.7(2)
N(1)-C(11)-C(12)	119.4(2)	O(2)-B-C(3)	108.8(2)	C(23)-C(24)-C(25)	119.4(2)
C(12)-C(11)-C(16)	119.5(2)	O(2)-B-C(4)	105.3(2)	C(21)-C(26)-C(25)	119.2(2)
C(12)-C(13)-C(14)	121.3(2)	N(1)-C(1)-C(2)	105.4(2)		

trocknet und dabei in analysenreiner Form erhalten. Die Ausbeuteangaben für **8** (Tab. 1) beziehen sich auf die analysenreinen Rohprodukte.

8h läßt sich unzersetzt im Ölpumpenvak. sublimieren, alle übrigen Verbindungen spalten beim Destillations- bzw. Sublimationsversuch teilweise oder vollständig HBr ab.

8b erhält man als Öl, aus dem über Nacht Kristalle wachsen. Diese sind geeignet für die Röntgenstrukturanalyse.

Thermische Zersetzung von 8d: 30 mmol **8d** werden 3 h auf 200 °C erhitzt. Anschließend werden im Ölpumpenvak. durch Sublimation *N,N'*-Diisopropylethandiamid abgetrennt, und bei 150 °C/2 · 10⁻² mbar wird **2d** erhalten.

Tab. 7. Atomkoordinaten (× 10⁴), isotrope thermische Parameter (pm² × 10⁻¹), Bindungslängen und -winkel für **8b**

	x	y	z	U		X	Y	Z	U
Br	2915(1)	-560(1)	4853(1)	75(1)*	0(1')	1278(5)	6856(4)	1615(4)	71(2)*
B	5761(8)	-1270(7)	8938(7)	69(4)*	0(2')	266(5)	5074(4)	1717(4)	76(2)*
O(1)	5767(4)	-1987(3)	8109(4)	64(2)*	C(1')	4024(8)	7091(7)	3533(7)	95(4)*
O(2)	4624(4)	-419(4)	8488(4)	68(2)*	C(2')	2639(7)	7277(5)	3231(6)	69(3)*
C(1)	4546(13)	-4107(8)	7023(11)	177(8)*	N(1')	1980(5)	6180(4)	3323(4)	54(2)*
C(2)	5423(8)	-3028(7)	6471(7)	97(4)*	HN(1')	2031(50)	5523(35)	3976(36)	64(8)
N(1)	4721(5)	-2035(4)	6676(4)	62(2)*	C(3')	1372(6)	6051(5)	2554(6)	56(3)*
HN(1)	4216(47)	-1595(40)	6167(38)	64(8)	C(4')	712(6)	4942(5)	2628(6)	58(3)*
C(3)	4959(6)	-1596(5)	7422(5)	52(3)*	N(2')	626(5)	3957(4)	3485(5)	66(2)*
C(4)	4222(6)	-608(5)	7671(5)	55(3)*	HN(2')	974(50)	4022(44)	4097(37)	64(8)
N(2)	3307(5)	-39(4)	7143(4)	57(2)*	C(6')	-103(8)	2893(6)	3544(8)	96(4)*
HN(2)	3087(57)	-170(50)	6537(41)	64(8)	C(7')	704(10)	2076(10)	3379(17)	288(14)*
C(6)	2517(7)	880(6)	7460(7)	78(4)*	C(8')	-859(9)	6947(8)	718(8)	118(5)*
C(7)	1045(8)	548(8)	7862(12)	161(7)*	C(9')	1691(10)	6419(9)	-292(7)	117(5)*
C(8)	7177(7)	-563(6)	8618(7)	82(4)*					
C(9)	5153(9)	-2072(8)	10242(6)	100(4)*					
Br'	1865(1)	3973(1)	5702(1)	75(1)*					
B'	558(10)	6378(8)	837(7)	82(4)*					

Bindungslängen (pm)			
B-O(1)	157.8(11)	B-O(2)	157.7(9)
B-C(8)	155.5(11)	B-C(9)	157.1(9)
O(1)-C(3)	126.6(8)	O(2)-C(4)	126.7(9)
C(2)-C(1)	145.5(12)	C(2)-N(1)	146.4(10)
N(1)-HN(1)	91.4(47)	N(1)-C(3)	129.3(10)
C(3)-C(4)	149.3(9)	C(4)-N(2)	128.6(8)
N(2)-HN(2)	89.8(64)	N(2)-C(6)	147.9(9)
C(6)-C(7)	144.4(10)	B'-O(1')	158.6(12)
B'-O(2')	158.3(9)	B'-C(8')	156.4(13)
B'-C(9')	158.8(12)	O(1')-C(3')	126.5(7)
O(2')-C(4')	126.8(9)	C(2')-C(1')	148.7(11)
C(2')-N(1')	146.3(8)	N(1')-HN(1')	93.7(37)
N(1')-C(3')	129.3(10)	C(3')-C(4')	148.4(10)
C(4')-N(2')	129.5(7)	N(2')-HN(2')	93.3(54)
N(2')-C(6')	147.2(10)	C(6')-C(7')	131.5(15)

Bindungswinkel (°)			
O(1)-B-O(2)	96.4(6)	O(1')-C(2')-N(1')	110.7(5)
O(2)-B-C(8)	109.4(5)	C(2')-N(1')-C(3')	124.6(5)
O(2)-B-C(9)	108.9(6)	O(1')-C(3')-N(1')	124.6(6)
B-O(2)-C(4)	111.9(6)	N(1')-C(3')-C(4')	125.3(5)
C(2)-N(1)-HN(1)	120.0(35)	O(2')-C(4')-N(2')	123.8(7)
HN(1)-N(1)-C(3)	115.1(36)	C(4')-N(2')-HN(2')	112.5(30)
O(1)-C(3)-C(4)	109.8(6)	HN(2')-N(2')-C(6')	123.8(29)
O(2)-C(4)-C(3)	109.9(5)	O(1)-B-C(8)	110.6(6)
C(3)-C(4)-N(2)	125.2(7)	O(1)-B-C(9)	109.7(6)
C(4)-N(2)-C(6)	124.3(7)	B-O(1)-C(3)	112.0(5)
N(2)-C(6)-C(7)	111.4(7)	C(1)-C(2)-N(1)	112.5(7)
O(1')-B'-C(8')	109.9(8)	C(2)-N(1)-C(3)	123.8(6)
O(1')-B'-C(9')	108.5(7)	O(1)-C(3)-N(1)	125.4(6)
B'-O(1')-C(3')	111.3(5)	N(1)-C(3)-C(4)	124.6(6)
O(2)-C(4)-N(2)	124.9(6)		
C(4)-N(2)-HN(2)	122.4(37)		
HN(2)-N(2)-C(6)	113.3(37)		
O(1')-B'-C(8')	96.8(5)		
O(2')-B'-C(8')	109.3(6)		
O(2')-B'-C(9')	109.2(7)		
B'-O(2')-C(4')	110.9(6)		
C(2')-N(1')-HN(1')	117.0(33)		
HN(1')-N(1')-C(3')	118.3(33)		
O(1')-C(3')-C(4')	110.2(6)		
O(2')-C(4')-C(3')	110.8(5)		
C(3')-C(4')-N(2')	125.4(7)		
C(4')-N(2')-C(6')	123.3(7)		
N(2')-C(6')-C(7')	115.4(8)		

- 1) XXXVII. Mitteil.: *W. Maringgele*, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 71 (1983).
- 2) *W. Maringgele* und *A. Meller*, Chem. Ber. **111**, 538 (1978).
- 3) *W. Maringgele* und *A. Meller*, Monatsh. Chem. **110**, 473 (1979).
- 4) *W. Maringgele* und *A. Meller*, Z. Anorg. Allg. Chem. **436**, 173 (1977).
- 5) *W. Maringgele* und *A. Meller*, Z. Anorg. Allg. Chem. **433**, 94 (1977).
- 6) *B. M. Mikhailov* und *V. A. Dorokhov*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1970**, 1446.
- 7) *B. M. Mikhailov*, *V. A. Dorokhov*, *V. S. Bogdanov*, *I. P. Yakovlev* und *A. P. Naumov*, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **194**, 595 (1970).
- 8) *W. Gerrard* und *M. F. Lappert*, J. Chem. Soc. **1960**, 2141.
- 9) *E. A. C. Lucken*, *A. Meller* und *W. Gerger*, Z. Naturforsch., Teil B **30**, 286 (1975).
- 10) *J. A. Lepoivre*, *H. O. Desseyn* und *F. C. Alderweireldt*, Org. Magn. Reson. **6**, 279 (1974).
- 11) *E. Wiberg* und *U. Krüerke*, Z. Naturforsch., Teil B **8**, 608 (1953).
- 12) *A. Finch*, *P. J. Gardner*, *E. J. Pearn* und *G. B. Watts*, Trans. Faraday Soc. **63**, 1880 (1967).
- 13) *H. Korsching*, Z. Naturforsch. **1**, 219 (1946).
- 14) *G. J. M. van der Kerk* und *I. G. A. Luijten*, Org. Synth. **4**, 881 (1963).

[283/83]